
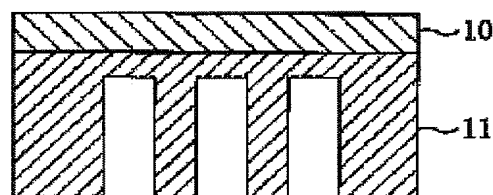


MOLD METHOD OF MANUFACTURING MOLD, AND METHOD OF FORMING PATTERN**Publication number:** JP2002270541**Publication date:** 2002-09-20**Inventor:** ENDO MASATAKA; SASAKO MASARU; MINO NORIHISA;
OGAWA KAZUFUMI; HIRAI YOSHIHIKO**Applicant:** MATSUSHITA ELECTRIC IND CO LTD**Classification:****- international:** H01L21/30; B29C33/42; B29C33/56; B29C33/60; G03F7/00;
H01L21/027; B29C59/00; H01L21/02; B29C33/42; B29C33/56;
G03F7/00; B29C59/00; (IPC1-7): H01L21/30; H01L21/027**- European:** B29C33/42C; B29C33/56; B29C33/60; G03F7/00A; Y01N4/00**Application number:** JP20010065062 20010308**Priority number(s):** JP20010065062 20010308**Also published as:** US2002127499 (A1)

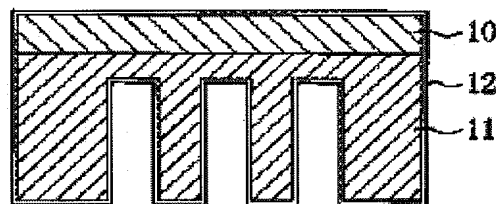
Report a data error here

Abstract of JP2002270541**PROBLEM TO BE SOLVED:** To keep an organic pattern from almost adhering to a reverse pattern in removing the mold from the organic pattern**SOLUTION:** A surface-process layer 12 formed on the surface of a mold, which consists of a mold substrate 10 and a reverse patter 11, contains a compound expressed in a general formula of $CF_3(CZ)_nSiX_aY_3-a$ (wherein, (n) is an integer of 8 or more; (a) is 1, 2 or 3; Z is a hydrogen atom, a halogen atom, a substituted or non-substituted, saturated or unsaturated alkyl group, or a substituted or non-substituted aromatic group, and is same or mutually different; X is a halogen atom; and Y is a hydrogen atom or a saturated alkyl group).

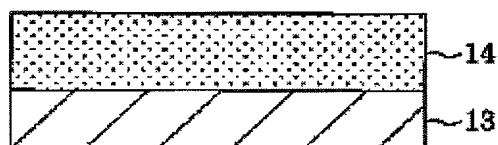
(a)



(b)



(c)



Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2002-270541

(P2002-270541A)

(43) 公開日 平成14年9月20日 (2002.9.20)

(51) Int.Cl.⁷

H 0 1 L 21/30
21/027

識別記号

F I

H 0 1 L 21/30

テーマコード*(参考)

5 F 0 4 6

5 7 1

審査請求 未請求 請求項の数16 O L (全 12 頁)

(21) 出願番号 特願2001-65062(P2001-65062)

(22) 出願日 平成13年3月8日 (2001.3.8)

(71) 出願人 000005821

松下電器産業株式会社

大阪府門真市大字門真1006番地

(72) 発明者 遠藤 政孝

大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器
産業株式会社内

(72) 発明者 笹子 勝

大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器
産業株式会社内

(74) 代理人 100077931

弁理士 前田 弘 (外7名)

最終頁に続く

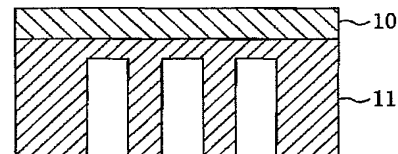
(54) 【発明の名称】 モールド、モールドの製造方法及びパターン形成方法

(57) 【要約】

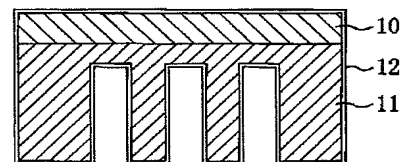
【課題】 モールドを有機膜パターンから離脱させる際に、有機膜パターンが殆ど反転パターンに付着しないようにする。

【解決手段】 モールド基板10と反転パターン11とからなるモールドの表面に形成されている表面処理層12は、 $CF_3(CZ)_nSiX_aY_{3-a}$ (但し、nは8以上の整数である。aは1、2又は3である。Zは水素原子、ハロゲン原子、置換若しくは非置換である飽和又は不飽和のアルキル基、又は置換若しくは非置換の芳香族であって、同一であるか又は互いに異なる。Xはハロゲン原子である。Yは水素原子又は飽和アルキル基である。) の一般式で表わされる化合物を含む。

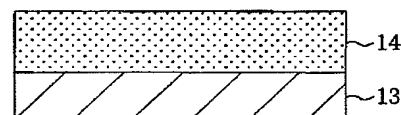
(a)



(b)



(c)



【特許請求の範囲】

【請求項 1】 圧着面を有するモールド本体と、
前記モールド本体の少なくとも前記圧着面に形成されて
おり、 $\text{CF}_3(\text{CZ})_n\text{SiX}_a\text{Y}_{3-a}$ （但し、 n は 8 以上の
整数である。 a は 1、2 又は 3 である。 Z は水素原子、
ハロゲン原子、置換若しくは非置換である飽和又は不飽
和のアルキル基、又は置換若しくは非置換の芳香族であ
って、同一であるか又は互いに異なる。 X はハロゲン原
子である。 Y は水素原子又は飽和アルキル基である。）
の一般式で表わされる化合物を含む表面処理層とを備え

10 ていることを特徴とするモールド。
【請求項 2】 前記一般式における Z のうちの少なく
とも 1 つは、フッ素原子であることを特徴とする請求項 1
に記載のモールド。

【請求項 3】 前記モールド本体の圧着面には、パター
ン形成用の凸部又は凹部が形成されていることを特徴と
する請求項 1 に記載のモールド。

【請求項 4】 圧着面を有するモールド本体を形成する
工程と、

20 前記モールド本体の少なくとも前記圧着面に、 $\text{CF}_3(\text{CZ})_n\text{SiX}_a\text{Y}_{3-a}$ （但し、 n は 8 以上の整数である。 a
は 1、2 又は 3 である。 Z は水素原子、ハロゲン原子、
置換若しくは非置換である飽和又は不飽和のアルキル
基、又は置換若しくは非置換の芳香族であって、同一で
あるか又は互いに異なる。 X はハロゲン原子である。 Y
は水素原子又は飽和アルキル基である。）の一般式で表
わされる化合物を接触させて、前記圧着面に前記化合物
を含む表面処理層を形成する工程を備えていることを特
徴とするモールドの製造方法。

30 【請求項 5】 前記表面処理層を形成する工程の後に、
水分が実質的に含まれない雰囲気中において、前記モー
ルド本体に付着している余分な上記化合物を除去する工
程をさらに備えていることを特徴とする請求項 4 に記載
のモールドの製造方法。

【請求項 6】 前記一般式における Z のうちの少なく
とも 1 つは、フッ素原子であることを特徴とする請求項 4
に記載のモールドの製造方法。

40 【請求項 7】 前記圧着面に前記化合物を接触させる工
程は、前記圧着面に、前記化合物を含む溶液を接触させ
ることにより行なわれることを特徴とする請求項 4 に記
載のモールドの製造方法。

【請求項 8】 前記溶液は、実質的に水を含んでいない
ことを特徴とする請求項 7 に記載のモールドの製造方
法。

【請求項 9】 前記圧着面に前記溶液を接触させる工
程は、浸漬法、回転塗布法又は擦り付け法により行なわ
れることを特徴とする請求項 7 に記載のモールドの製造
方法。

50 【請求項 10】 前記表面処理層を形成する工程は、水
分が実質的に含まれない雰囲気中において行なわれるこ

とを特徴とする請求項 4 に記載のモールドの製造方法。

【請求項 11】 前記雰囲気は、水蒸気の濃度が 0.0076kg/m^3 以下であることを特徴とする請求項 5
又は 10 に記載のモールドの製造方法。

【請求項 12】 前記モールド本体を形成する工程は、
前記圧着面にパターン形成用の凸部又は凹部を形成する
工程を含むことを特徴とする請求項 4 に記載のモールド
の製造方法。

【請求項 13】 基板上に有機膜を形成する工程と、
パターン形成用の凸部又は凹部が形成されている圧着面
を有し、少なくとも前記圧着面に、 $\text{CF}_3(\text{CZ})_n\text{SiX}_a\text{Y}_{3-a}$ （但し、 n は 8 以上の整数である。 a は 1、2 又
は 3 である。 Z は水素原子、ハロゲン原子、置換若しく
は非置換である飽和又は不飽和のアルキル基、又は置換
若しくは非置換の芳香族であって、同一であるか又は互
いに異なる。 X はハロゲン原子である。 Y は水素原子又
は飽和アルキル基である。）の一般式で表わされる化合
物を含む表面処理層が形成されてなるモールドの前記圧
着面を前記有機膜に圧着して、前記有機膜に前記凸部又
は凹部を転写する工程と、
前記モールドを前記有機膜から離脱させる工程とを備え
ていることを特徴とするパターン形成方法。

【請求項 14】 光透過性を有する基板上に有機膜を形
成する工程と、
パターン形成用の凸部又は凹部が形成されている圧着面
を有し、少なくとも前記圧着面に、 $\text{CF}_3(\text{CZ})_n\text{SiX}_a\text{Y}_{3-a}$ （但し、 n は 8 以上の整数である。 a は 1、2 又
は 3 である。 Z は水素原子、ハロゲン原子、置換若しく
は非置換である飽和又は不飽和のアルキル基、又は置換
若しくは非置換の芳香族であって、同一であるか又は互
いに異なる。 X はハロゲン原子である。 Y は水素原子又
は飽和アルキル基である。）の一般式で表わされる化合
物を含む表面処理層が形成されてなるモールドの前記圧
着面を前記有機膜に圧着して、前記有機膜に前記凸部又
は凹部を転写する工程と、
前記基板の下面から前記有機膜に光を照射して前記有機
膜を硬化させる工程と、
前記モールドを前記有機膜から離脱させる工程とを備え
ていることを特徴とするパターン形成方法。

【請求項 15】 前記一般式における Z のうちの少なく
とも 1 つは、フッ素原子であることを特徴とする請求項
13 又は 14 に記載のパターン形成方法。

【請求項 16】 前記光は、紫外光又は遠紫外光である
ことを特徴とする請求項 14 に記載のパターン形成方
法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、インプリント法に
用いるモールド、該モールドの製造方法及び該モールド
を用いるパターン形成方法に関する。

【0002】

【従来の技術】半導体集積回路の集積度の向上に伴って、リソグラフィ技術により形成されるレジストパターンに対する微細化の要求はますます大きくなってきている。

【0003】ところで、従来レジストパターンはリソグラフィ技術を用いて形成されてきたが、100nm以下の微細なレジストパターンをリソグラフィ技術を用いて形成することは、露光光の短波長化の限界などによりかなり難しくなっている。

【0004】また、露光光としてEB（電子ビーム）を用いるリソグラフィ技術は、解像度の点でメリットはあるが、スループットの低さのために量産工程への適用は難しい。

【0005】そこで、インプリント法を用いて微細なパターンを生産性良く形成する方法が提案されている（例えば、S.Y.Chou et al., Appl. Phys. Lett., vol.67, p.3314(1995)）。

【0006】このインプリント法は、転写すべきパターンの鏡像と対応する凹凸を有するモールドを、基板上に形成されたレジスト膜に圧着して該レジスト膜からなるパターンを形成する方法である。

【0007】以下、第1の従来例に係るインプリント法を用いるパターン形成方法について、図7（a）～（c）及び図8（a）、（b）を参照しながら説明する。

【0008】まず、図7（a）に示すように、モールド基板1の表面に例えばシリコン酸化膜を形成した後、該シリコン酸化膜に対して通常のリソグラフィを行なって、該シリコン酸化膜からなり、転写すべきパターン（配線パターン）の鏡像と対応し且つ転写すべきパターンが反転してなる反転パターン2を形成する。これにより、モールド基板1と反転パターン2とからなるモールドが得られる。

【0009】次に、図7（b）に示すように、半導体基板3の上に、例えばポリメチルメタクリレート（PMMA）よりなり0.3μmの厚さを有する有機膜（例えばレジスト膜）4を形成する。

【0010】次に、図7（c）に示すように、有機膜4が形成されている半導体基板3を例えば170℃に加熱して有機膜4を軟化させた後、軟化状態の有機膜4に、図7（a）に示すモールドを接近させる。

【0011】次に、図8（a）に示すように、軟化状態の有機膜4にモールドを約140気圧の圧力で押し付けて、有機膜4にモールドの反転パターン2を転写する。このようにすると、有機膜4からなる有機膜パターン（例えばレジストパターン）4Aが得られる。

【0012】次に、有機膜4にモールドを押し付けた状態で半導体基板3を例えば105℃まで降温して、有機膜パターン4Aを硬化させる。

【0013】次に、図8（b）に示すように、有機膜パターン4Aからモールドを離脱させると、半導体基板3の上に例えば0.10μmの微細な有機膜パターン4Aが形成される。

【0014】ところが、モールドを有機膜パターン4Aから離脱させる際に、有機膜パターン4Aの一部がモールドの反転パターン2の内部に付着してしまうため、図8（b）に示すように、有機膜パターン4Aの形状は不良になる。有機膜パターン4Aの形状が不良になると、該有機膜パターン4Aをマスクとして得られる配線パターンの形状も不良になるので、半導体デバイスの歩留まりが悪化するという問題がある。

【0015】そこで、モールドの表面をフッ素が含まれる溶液で処理することにより、モールドを有機膜パターンからスムーズに離脱させようとする技術が提案されている（M.Colburn et al., SPIE 25th Intl. Symp. Microlithography: Emerging Lithographic Technologies I V, Santa Clara, CA, 2000, p.453.）。

【0016】以下、第2の従来例として、フッ素が含まれる溶液で表面処理されたモールドを用いてパターンを形成する方法について、図9（a）～（c）及び図10（a）～（c）を参照しながら説明する。

【0017】まず、第1の従来例と同様、図9（a）に示すように、モールド基板1の表面に反転パターン2を形成して、モールド基板1と反転パターン2とからなるモールドを得た後、該モールドを、CF₃(CF₂)₂(CH₃)₂SiCl₃の0.2wt%溶液（溶媒：HFE7100（スリーエム社製））に10分間浸漬し、その後、HFE7100で15分間のリンスを行なって、図9

（b）に示すように、モールドに、フッ素を含む表面処理層5を形成する。

【0018】次に、第1の従来例と同様、図9（c）に示すように、半導体基板3の上に、例えばポリメチルメタクリレート（PMMA）よりなり0.3μmの厚さを有する有機膜（例えばレジスト膜）4を形成した後、図10（a）に示すように、有機膜4が形成されている半導体基板3を例えば170℃に加熱して有機膜4を軟化させた後、軟化状態の有機膜4に、図9（b）に示すモールドを接近させる。

【0019】次に、図10（b）に示すように、軟化状態の有機膜4にモールドを約140気圧の圧力で押し付けて、有機膜4にモールドの反転パターン2を転写する。このようにすると、有機膜4からなる有機膜パターン（例えばレジストパターン）4Bが得られる。

【0020】次に、有機膜4にモールドを押し付けた状態で半導体基板3を例えば105℃まで降温して、有機膜パターン4Bを硬化させる。

【0021】次に、図10（c）に示すように、有機膜パターン4Bからモールドを離脱させると、半導体基板3の上に例えば0.10μmの微細な有機膜パターン4

Bが形成される。

【0022】

【発明が解決しようとする課題】第2の従来例によると、フッ素を含む表面処理層5が形成されたモールドを用いて有機膜パターン4Bを形成するため、有機膜パターン4Bの形状は、第1の従来例により得られる有機膜パターン4Aの形状よりも良好である。

【0023】しかしながら、モールドを有機膜パターン4Bから離脱させる際に、やはり有機膜パターン4Bの一部がモールドの反転パターン2の内部に付着してしまうため、図10(c)に示すように、有機膜パターン4Bの形状は満足できる程度にまでは向上しない。このため、該有機膜パターン4Bをマスクとして得られる配線パターンの形状も満足できる程度ではないので、半導体デバイスの歩留まりの向上には限界がある。

【0024】前記に鑑み、本発明は、モールドを有機膜パターンから離脱させる際に、有機膜パターンが殆ど反転パターンに付着しないようにして、有機膜パターンの形状を向上させることを目的とする。

【0025】

【課題を解決するための手段】前記の目的を達成するため、本発明に係るモールドは、圧着面を有するモールド本体と、モールド本体の少なくとも圧着面に形成されており、 $CF_3(CZ)_nSiX_aY_{3-a}$ （但し、nは8以上の整数である。aは1、2又は3である。Zは水素原子、ハロゲン原子、置換若しくは非置換である飽和又は不飽和のアルキル基、又は置換若しくは非置換の芳香族であって、同一であるか又は互いに異なる。Xはハロゲン原子である。Yは水素原子又は飽和アルキル基である。）の一般式で表わされる化合物を含む表面処理層とを備えている。

【0026】本発明に係るモールドによると、表面処理層を構成する化合物である $CF_3(CZ)_nSiX_aY_{3-a}$ の一般式において、nが8以上の整数であるため、 $CF_3(CZ)_nSi$ からなる単分子膜の分子鎖が長くなり、隣接する分子鎖同士の相互作用が大きくなるので、単分子膜が倒れずに整列して並ぶ。このため、表面処理層の表面が CF_3 基により覆われるので、表面処理層の疎水性が向上すると共に、モールド本体の圧着面が有機膜に押し付けられたときの表面処理層の耐性が向上する。

【0027】従って、モールドを有機膜パターンから離脱させる際に、有機膜パターンが殆ど圧着面に付着しないので、有機膜パターンの形状が良好になる。

【0028】本発明に係るモールドにおいて、前記一般式におけるZのうちの少なくとも1つは、フッ素原子であることが好ましい。

【0029】このようにすると、表面処理層の疎水性が一層向上するので、モールドを有機膜パターンから離脱させる際に、有機膜パターンが圧着面に、より一層付着しなくなる。

【0030】本発明に係るモールドにおいて、モールド本体の圧着面には、パターン形成用の凸部又は凹部が形成されていることが好ましい。

【0031】本発明に係るモールドの製造方法は、圧着面を有するモールド本体を形成する工程と、モールド本体の少なくとも圧着面に、 $CF_3(CZ)_nSiX_aY_{3-a}$ （但し、nは8以上の整数である。aは1、2又は3である。Zは水素原子、ハロゲン原子、置換若しくは非置換である飽和又は不飽和のアルキル基、又は置換若しくは非置換の芳香族であって、同一であるか又は互いに異なる。Xはハロゲン原子である。Yは水素原子又は飽和アルキル基である。）の一般式で表わされる化合物を接触させて、圧着面に化合物を含む表面処理層を形成する工程を備えている。

【0032】本発明に係るモールドの製造方法によると、表面処理層を構成する化合物である $CF_3(CZ)_nSiX_aY_{3-a}$ の一般式において、nが8以上の整数であるため、 $CF_3(CZ)_nSi$ からなる単分子膜の分子鎖が長くなり、隣接する分子鎖同士の相互作用が大きくなるので、単分子膜が倒れずに整列して並ぶ。このため、表面処理層の表面が CF_3 基により覆われるので、表面処理層の疎水性が向上すると共に、モールド本体の圧着面が有機膜に押し付けられたときの表面処理層の耐性が向上する。

【0033】従って、モールドを有機膜パターンから離脱させる際に、有機膜パターンが殆ど圧着面に付着しないので、有機膜パターンの形状が良好になる。

【0034】本発明に係るモールドの製造方法は、表面処理層を形成する工程の後に、水分が実質的に含まれない雰囲気中において、モールド本体に付着している余分な化合物を除去する工程をさらに備えていることが好ましい。

【0035】このようにすると、余分な化合物を除去する効果が向上する。すなわち、水分が含まれる雰囲気中において余分な化合物を除去しようすると、余分な化合物が水分の反応してしまうため、余分な化合物の除去が困難になる。この場合の雰囲気は、水蒸気の濃度が 0.0076 kg/m^3 以下であることが好ましい。尚、余分な化合物は表面処理層の疎水性を阻害する恐れがあるので好ましくない。

【0036】本発明に係るモールドの製造方法において、一般式におけるZのうちの少なくとも1つは、フッ素原子であることが好ましい。

【0037】このようにすると、表面処理層の疎水性が一層向上するため、モールドを有機膜パターンから離脱させる際に、有機膜パターンが圧着面に、より一層付着しなくなる。

【0038】本発明に係るモールドの製造方法において、圧着面に化合物を接触させる工程は、圧着面に、化合物を含む溶液を接触させることにより行なわれること

が好ましい。

【0039】このようにすると、モールド本体の圧着面に容易且つ確実に表面処理層を形成することができる。

【0040】この場合、溶液は実質的に水を含んでいないことが好ましい。

【0041】その理由は、溶液に水が含まれていると、 $CF_3(CZ)_nSiX_aY_{3-a}$ で表わされる化合物と溶液中の水分とが反応してしまって、良好な表面処理層が形成できなくなるからである。

【0042】本発明に係るモールドの製造方法において、圧着面に溶液を接触させる工程は、浸漬法、回転塗布法又は擦り付け法により行なわれることが好ましい。

【0043】本発明に係るモールドの製造方法において、表面処理層を形成する工程は、水分が実質的に含まれない雰囲気中において行なわれることが好ましい。

【0044】その理由は、 $CF_3(CZ)_nSiX_aY_{3-a}$ で表わされる化合物は水分と反応する性質を有しているため、水分が存在する雰囲気中で表面処理層を形成しようとする、 $CF_3(CZ)_nSiX_aY_{3-a}$ で表わされる化合物と水分とが反応してしまって、良好な表面処理層が形成できないからである。

【0045】この場合の雰囲気は、水蒸気の濃度が0.0076 kg/m³以下であることが好ましい。

【0046】このようにすると、 $CF_3(CZ)_nSiX_aY_{3-a}$ で表わされる化合物と水分とが殆ど反応しないため、良好な表面処理層を形成することができる。

【0047】本発明に係るモールドの製造方法において、モールド本体を形成する工程は、圧着面にパターン形成用の凸部又は凹部を形成する工程を含むことが好ましい。

【0048】本発明に係る第1のパターン形成方法は、基板上に有機膜を形成する工程と、パターン形成用の凸部又は凹部が形成されている圧着面を有し、少なくとも圧着面に、 $CF_3(CZ)_nSiX_aY_{3-a}$ （但し、nは8以上の整数である。aは1、2又は3である。Zは水素原子、ハロゲン原子、置換若しくは非置換である飽和又は不飽和のアルキル基、又は置換若しくは非置換の芳香族であって、同一であるか又は互いに異なる。Xはハロゲン原子である。Yは水素原子又は飽和アルキル基である。）の一般式で表わされる化合物を含む表面処理層が形成されてなるモールドの圧着面を有機膜に圧着して、有機膜に凸部又は凹部を転写する工程と、モールドを有機膜から離脱させる工程とを備えている。

【0049】本発明に係る第1のパターン形成方法によると、モールドの圧着面に形成されている表面処理層の表面がCF₃基により覆われているので、表面処理層の疎水性が向上すると共に、モールド本体の圧着面が有機膜に押し付けられたときの表面処理層の耐性が向上する。

【0050】従って、モールドを有機膜パターンから離

脱させる際に、有機膜パターンが殆ど圧着面に付着しないので、有機膜パターンの形状が良好になる。

【0051】本発明に係る第2のパターン形成方法は、光透過性を有する基板上に有機膜を形成する工程と、パターン形成用の凸部又は凹部が形成されている圧着面を有し、少なくとも圧着面に、 $CF_3(CZ)_nSiX_aY_{3-a}$ （但し、nは8以上の整数である。aは1、2又は3である。Zは水素原子、ハロゲン原子、置換若しくは非置換である飽和又は不飽和のアルキル基、又は置換若しくは非置換の芳香族であって、同一であるか又は互いに異なる。Xはハロゲン原子である。Yは水素原子又は飽和アルキル基である。）の一般式で表わされる化合物を含む表面処理層が形成されてなるモールドの圧着面を有機膜に圧着して、有機膜に凸部又は凹部を転写する工程と、基板の下面から有機膜に光を照射して有機膜を硬化させる工程と、モールドを有機膜から離脱させる工程とを備えている。

【0052】本発明に係る第2のパターン形成方法によると、モールドの圧着面に形成されている表面処理層の表面がCF₃基により覆われているので、表面処理層の疎水性が向上すると共に、モールド本体の圧着面が有機膜に押し付けられたときの表面処理層の耐性が向上する。

【0053】また、基板の下面から有機膜に光を照射して有機膜を硬化させるため、軟化性を有する有機膜を用いることが可能になるので、モールドの圧着面を有機膜に圧着して、有機膜に凸部又は凹部を転写する工程が容易になる。

【0054】本発明に係る第1又は第2のパターン形成方法において、一般式におけるZのうちの少なくとも1つは、フッ素原子であることが好ましい。

【0055】このようにすると、表面処理層の疎水性が一層向上するため、モールドを有機膜パターンから離脱させる際に、有機膜パターンが圧着面に、より一層付着しなくなる。

【0056】本発明に係る第2のパターン形成方法において、有機膜に照射する光は、紫外光又は遠紫外光であることが好ましい。

【0057】

【発明の実施の形態】（第1の実施形態）以下、本発明の第1の実施形態について、図1(a)～(c)及び図2(a)～(c)を参照しながら説明する。

【0058】まず、図1(a)に示すように、モールド基板10の表面に、シリコン酸化膜からなり、転写すべきパターン（例えば配線パターン）の鏡像と対応し且つ転写すべきパターンが反転してなる反転パターン11を形成すると、モールド基板10と反転パターン11とからなるモールド本体が得られる。尚、シリコン酸化膜からなる反転パターン11に代えて、シリコン膜又は炭化シリコン膜からなる反転パターン11を形成してもよ

い。

【0059】次に、モールド本体を、乾燥した雰囲気（水分が実質的に含まれない雰囲気）中、例えば水蒸気濃度が 0.006 kg/m^3 である雰囲気中において、 $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_7(\text{CH}_2)_2\text{SiCl}_3$ の $0.2\text{ wt}\%$ 溶液（溶媒：ヘキサデカン／クロロホルム（ $=4/1$ （重量比））に10分間浸漬して、図1（b）に示すように、モールド基板10と反転パターン11とからなるモールド本体に表面処理層12を形成する。

【0060】次に、表面処理層12が形成されたモールド本体を、乾燥した雰囲気（水分が実質的に含まれない雰囲気）中、例えば水蒸気濃度が 0.006 kg/m^3 である雰囲気中において、ヘキサデカン／クロロホルム（ $=4/1$ （重量比））により15分間のリンスを行なって、表面処理層12の表面に付着している余分な化合物（ $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_7(\text{CH}_2)_2\text{SiCl}_3$ ）を除去する。

【0061】次に、図1（c）に示すように、半導体基板13の上に、例えばポリメチルメタクリレート（PMMA）よりなり $0.3\text{ }\mu\text{m}$ の厚さを有する有機膜（例えばレジスト膜）14を形成した後、図2（a）に示すように、有機膜14が形成されている半導体基板13を例えば 170°C に加熱して有機膜14を軟化させ、その後、軟化状態の有機膜14に、図1（b）に示すモールドを接近させる。

【0062】次に、図2（b）に示すように、軟化状態の有機膜14に反転パターン12の圧着面を約 $140\text{ }\mu\text{m}$ の圧力で押し付けて、有機膜14に反転パターン12を転写する。このようにすると、有機膜14からなる有機膜パターン（例えばレジストパターン）14Aが得られる。

【0063】次に、有機膜14にモールドを押し付けた状態で半導体基板13を例えば 105°C まで降温して、有機膜パターン14Aを硬化させる。

【0064】次に、図2（c）に示すように、有機膜パターン14Aからモールドを離脱させると、半導体基板13の上に例えば $0.10\text{ }\mu\text{m}$ の微細な有機膜パターン14Aが形成される。

【0065】第1の実施形態によると、 $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_7(\text{CH}_2)_2\text{SiCl}_3$ を含む表面処理層12が形成されたモールドの反転パターン11を有機膜14に押し付けて有機膜パターン14Aを形成するため、反転パターン11は有機膜パターン14Aからスムーズに離脱し、反転パターン11の凹部には有機膜パターン14Aは殆ど付着しない。このため、図2（c）に示すように、良好な形状を持つ有機膜パターン14Aが得られる。

【0066】（第2の実施形態）以下、本発明の第2の実施形態について、図3（a）～（d）を参照しながら説明する。

【0067】まず、図3（a）に示すように、モールド基板20の表面に、シリコン酸化膜からなり、転写すべ

きパターン（例えばコンタクトホール）の鏡像と対応し且つ転写すべきパターンが反転してなる反転パターン21を形成すると、モールド基板20と反転パターン21とからなるモールド本体が得られる。尚、シリコン酸化膜からなる反転パターン21に代えて、シリコン膜又は炭化シリコン膜からなる反転パターン21を形成してもよい。

【0068】次に、モールド基板20と反転パターン21とからなるモールド本体を、乾燥した雰囲気（水分が実質的に含まれない雰囲気）中、例えば水蒸気濃度が 0.005 kg/m^3 である雰囲気中において、 $\text{CF}_3(\text{CH}_2)_9\text{Si}(\text{CH}_3)\text{Cl}_2$ の $0.3\text{ wt}\%$ 溶液（溶媒：ヘキサデカン／クロロホルム（ $=4/1$ （重量比））に10分間浸漬して、図3（b）に示すように、モールド基板20と反転パターン21とからなるモールド本体に表面処理層22を形成する。

【0069】次に、表面処理層22が形成されたモールド本体を、乾燥した雰囲気（水分が実質的に含まれない雰囲気）中、例えば水蒸気濃度が 0.005 kg/m^3 である雰囲気中において、ヘキサデカン／クロロホルム（ $=4/1$ （重量比））により5分間のリンスを行なった後、 100°C の温度下で120秒間の加熱処理を行なって、表面処理層22の表面に付着している余分な化合物（ $\text{CF}_3(\text{CH}_2)_9\text{Si}(\text{CH}_3)\text{Cl}_2$ ）を除去する。

【0070】次に、図3（c）に示すように、モールドの反転パターン21を、半導体基板23の上に形成された有機膜24に押し付けて反転パターン21を有機膜24に転写した後、モールドを有機膜24から離脱させると、図3（d）に示すように、コンタクトホール形成用開口部24aを有する有機膜パターン24Aが得られる。

【0071】第2の実施形態によると、 $\text{CF}_3(\text{CH}_2)_9\text{Si}(\text{CH}_3)\text{Cl}_2$ を含む表面処理層22が形成されたモールドの反転パターン21を有機膜24に押し付けて有機膜パターン24Aを形成するため、反転パターン21は有機膜パターン24Aからスムーズに離脱し、反転パターン21の凸部には有機膜パターン24Aは殆ど付着しない。このため、図3（d）に示すように、良好な形状を持つ有機膜パターン24Aが得られる。

【0072】（第3の実施形態）以下、本発明の第3の実施形態について、図4（a）～（d）及び図5（a）～（c）を参照しながら説明する。

【0073】まず、図4（a）に示すように、モールド基板30の表面に、シリコン酸化膜からなり、転写すべきパターン（例えば配線溝）の鏡像と対応し且つ転写すべきパターンが反転してなる反転パターン31を形成すると、モールド基板30と反転パターン31とからなるモールド本体が得られる。尚、シリコン酸化膜からなる反転パターン31に代えて、シリコン膜又は炭化シリコン膜からなる反転パターン31を形成してもよい。

【0074】次に、モールド基板30と反転パターン31とからなるモールド本体を、乾燥した雰囲気（水分が実質的に含まれない雰囲気）中、例えば水蒸気濃度が0.006kg/m³である雰囲気中において、CF₃(CF₂)₈SiCl₃の0.2wt%溶液（溶媒：ヘキサデカン／クロロホルム（=4/1（重量比））に5分間浸漬して、図3（b）に示すように、モールド基板30と反転パターン31とからなるモールド本体に表面処理層32を形成する。

【0075】次に、表面処理層32が形成されたモールド本体を、乾燥した雰囲気（水分が実質的に含まれない雰囲気）中、例えば水蒸気濃度が0.006kg/m³である雰囲気中において、ヘキサデカン／クロロホルム（=4/1（重量比））により10分間のリンスを行なって、表面処理層32の表面に付着している余分な化合物（CF₃(CF₂)₈SiCl₃）を除去する。

【0076】次に、図4（c）に示すように、光透過性を有する基板、例えば石英基板33の上に、光硬化性ポリシロキサン前駆体よりなり0.3μmの厚さを有する有機膜（例えばレジスト膜）34を形成した後、図4（d）に示すように、有機膜34に、図4（b）に示すモールドを接近させる。

【0077】次に、図5（a）に示すように、有機膜34に反転パターン32の圧着面を約120気圧の圧力で押し付けて、有機膜34に反転パターン32を転写する。このようにすると、有機膜34からなる有機膜パターン（例えばレジストパターン）34Aが得られる。

【0078】次に、図5（b）に示すように、有機膜パターン34Aに対して石英基板33の下面から紫外線35を照射して有機膜パターン34Aを硬化させた後、モールドを有機膜パターン34Aから離脱させると、図5（c）に示すように、石英基板33の上に例えば0.10μmの微細な有機膜パターン34Aが形成される。

【0079】第3の実施形態によると、CF₃(CF₂)₈SiCl₃を含む表面処理層32が形成されたモールドの反転パターン31を有機膜34に押し付けて有機膜パターン34Aを形成するため、反転パターン31は有機膜パターン34Aからスムーズに離脱し、反転パターン31の凹部には有機膜パターン34Aは殆ど付着しない。このため、図5（c）に示すように、良好な形状を持つ有機膜パターン34Aが得られる。

【0080】また、石英基板33の下面から有機膜パターン34Aに紫外線35を照射して有機膜パターン34Aを硬化させるため、軟化性を有する有機膜34を用いることが可能になるので、有機膜34に反転パターン32を転写する工程が容易になる。

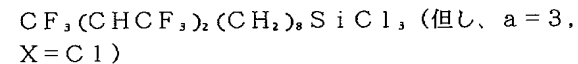
【0081】尚、第3の実施形態においては、有機膜34として、光硬化性ポリシロキサン前駆体を用いたが、これに代えて、他の光硬化性樹脂を用いてもよい。

【0082】また、第3の実施形態においては、石英基

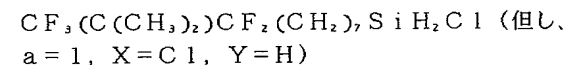
板33の下面から有機膜パターン34Aに照射する光としては、紫外線35に代えて、遠紫外線を用いることができる。これらの光は、光硬化性の有機膜34を短時間で硬化させるため、スループットが向上する。

【0083】ところで、表面処理層を構成する化合物としては、第1の実施形態においてはCF₃(CF₂)₇(CH₂)₂SiCl₃を用い、第2の実施形態においてはCF₃(CH₂)₉Si(CH₃)Cl₂を用い、第3の実施形態においてはCF₃(CF₂)₈SiCl₃を用いたが、これらに限られものではなく、CF₃(CZ)_nSiX_aY_{3-a}（但し、nは8以上の整数である。aは1、2又は3である。Zは水素原子、ハロゲン原子、置換若しくは非置換である飽和又は不飽和のアルキル基、又は置換若しくは非置換の芳香族であって、同一であるか又は互いに異なる。Xはハロゲン原子である。Yは水素原子又は飽和アルキル基である。）の一般式で表わされる化合物を広く用いることができる。以下、前記の一般式で表わされる化合物の他の例を挙げる。

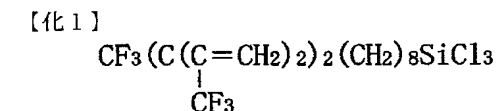
【0084】(1) 一般式におけるZが飽和置換アルキル基である化合物の例：



【0085】(2) 一般式におけるZが飽和非置換アルキル基である化合物の例：

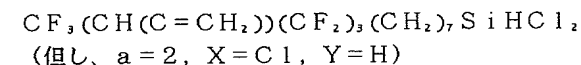


【0086】(3) 一般式におけるZが不飽和置換アルキル基である化合物の例：

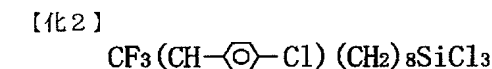


（但し、a=3, X=Cl）

【0087】(4) 一般式におけるZが不飽和非置換アルキル基である化合物の例：

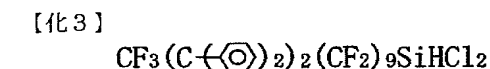


【0088】(5) 一般式におけるZが置換芳香族である化合物の例：



（但し、a=3, X=Cl）

【0089】(6) 一般式におけるZが非置換芳香族である化合物の例：



（但し、a=2, X=Cl, Y=H）

【0090】(7) 一般式におけるYが水素原子である化

化合物の例：

$\text{CF}_3(\text{CF}_2)_7(\text{CH}_2)_2\text{SiHCl}_2$ (但し、 $a=2$, $X=\text{Cl}$)

【0091】(8) 一般式におけるYが飽和アルキル基である化合物の例：

$\text{CF}_3(\text{CF}_2)_5(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{Cl}$ (但し、 $a=1$, $X=\text{Cl}$)

【0092】尚、前記の化合物においては、一般式におけるXは、塩素原子であったが、これに代えて、フッ素原子、臭素原子などの他のハロゲン原子であってもよい。

【0093】以下、 $\text{CF}_3(\text{CZ})_n\text{SiX}_a\text{Y}_{3-a}$ の一般式において、 n が8以上の整数であると、反転パターンが有機膜パターンからスムーズに離脱し、反転パターンの凹部又は凸部に有機膜パターンが殆ど付着しない理由について図6(a)、(b)を参照しながら説明する。

【0094】図6(a)は、 $\text{CF}_3(\text{CZ})_n\text{SiX}_a\text{Y}_{3-a}$ の一般式において n が8である場合の表面処理層の構造を示し、図6(b)は $\text{CF}_3(\text{CZ})_n\text{SiX}_a\text{Y}_{3-a}$ の一般式において n が7である場合の表面処理層の構造を示している。尚、一般式においてSiに結合している X_aY_{3-a} は特に技術的意味を持たないので、図6(a)、(b)においては、 X_aY_{3-a} は省略して示している。

【0095】図6(b)に示すように、 n が7であると、 $\text{CF}_3(\text{CZ})_n\text{Si}$ からなる単分子膜の分子鎖の長さが短いため、隣接する分子鎖同士の相互作用が小さいので、単分子膜が倒れてしまう。ところが、図6(a)に示すように、 n が8以上の整数であると、 $\text{CF}_3(\text{CZ})_n\text{Si}$ からなる単分子膜の分子鎖が長くなるため、隣接する分子鎖同士の相互作用が大きくなるので、単分子膜が倒れずに整列して並ぶ。

【0096】図6(b)に示すように、単分子膜が倒れていると、 CF_3 基は表面処理層の表面に位置し難いが、図6(a)に示すように、単分子膜が倒れずに整列して並ぶと、 CF_3 基は表面処理層の表面に位置する。

【0097】このため、本発明によると、表面処理層の表面に CF_3 基が並ぶことになるため、つまり表面処理層は CF_3 基により覆われるため、表面処理層の疎水性が向上する。

【0098】また、本発明によると、単分子膜が倒れずに整列して並ぶため、反転パターンが有機膜に押し付けられたときの表面処理層の耐性が向上する。

【0099】尚、第1及び第3の実施形態においては、水蒸気濃度は $0.006\text{kg}/\text{m}^3$ であり、第2の実施形態においては、水蒸気濃度は $0.005\text{kg}/\text{m}^3$ であったが、水蒸気濃度としては $0.0076\text{kg}/\text{m}^3$ 以下であることが好ましい。このようにすると、良好な表面処理層を形成することができる。その理由は、 $\text{CF}_3(\text{CZ})_n\text{SiX}_a\text{Y}_{3-a}$ で表わされる化合物は水分と反応する性質を有しているため、水分が存在する雰囲気中で

表面処理層を形成しようとする、 $\text{CF}_3(\text{CZ})_n\text{SiX}_a\text{Y}_{3-a}$ で表わされる化合物と水分とが反応してしまつて、良好な表面処理層が形成できないからである。

【0100】第1～第3の実施形態においては、 $\text{CF}_3(\text{CZ})_n\text{SiX}_a\text{Y}_{3-a}$ で表わされる化合物を含む溶液にモールド本体を浸漬することにより、表面処理層を形成したが、これに代えて、 $\text{CF}_3(\text{CZ})_n\text{SiX}_a\text{Y}_{3-a}$ で表わされる化合物を含む溶液をモールド本体の圧着面に回転塗布法又は擦り付け法により接触させることにより、表面処理層を形成してもよい。もっとも、浸漬法により表面処理層を形成すると、容易且つ確実に表面処理層を形成することができる。

【0101】尚、化合物を含む溶液は実質的に水を含んでいないことが好ましい。その理由は、溶液中に水が含まれていると、 $\text{CF}_3(\text{CZ})_n\text{SiX}_a\text{Y}_{3-a}$ で表わされる化合物と溶液中の水分とが反応してしまつて、良好な表面処理層が形成できないからである。

【0102】また、第1～第3の実施形態においては、有機膜は、レジスト膜であったが、これに代えて、半導体基板上に形成される層間絶縁膜などの絶縁膜であってもよい。有機膜として層間絶縁膜を用いると、配線溝又はコンタクトホールを形成することができる。

【0103】

【発明の効果】本発明に係るモールド、モールドの製造方法、及び第1又は第2のパターン形成方法によると、モールドの表面処理層の表面が CF_3 基により覆われているので、表面処理層の疎水性が向上すると共に、モールド本体の圧着面が有機膜に押し付けられたときの表面処理層の耐性が向上する。

【0104】従って、モールドを有機膜パターンから離脱させる際に、有機膜パターンが殆ど圧着面に付着しないので、有機膜パターンの形状が良好になる。

【図面の簡単な説明】

【図1】(a)～(c)は、本発明の第1の実施形態に係るモールド、モールドの製造方法及びパターン形成方法の各工程を示す断面図である。

【図2】(a)～(c)は、本発明の第1の実施形態に係るモールド、モールドの製造方法及びパターン形成方法の各工程を示す断面図である。

【図3】(a)～(d)は、本発明の第2の実施形態に係るモールド、モールドの製造方法及びパターン形成方法の各工程を示す断面図である。

【図4】(a)～(d)は、本発明の第3の実施形態に係るモールド、モールドの製造方法及びパターン形成方法の各工程を示す断面図である。

【図5】(a)～(c)は、本発明の第3の実施形態に係るモールド、モールドの製造方法及びパターン形成方法の各工程を示す断面図である。

【図6】(a)は、 $\text{CF}_3(\text{CZ})_n\text{SiX}_a\text{Y}_{3-a}$ の一般式において n が8である場合の表面処理層の構造を示す概

念図であり、(b)は $CF_3(CZ)_nSiX_nY_{3-n}$ の一般式においてnが7である場合の表面処理層の構造を示す概念図である。

【図7】(a)～(c)は、第1の従来例に係るパターン形成方法の各工程を示す断面図である。

【図8】(a)、(b)は、第1の従来例に係るパターン形成方法の各工程を示す断面図である。

【図9】(a)～(c)は、第2の従来例に係るパターン形成方法の各工程を示す断面図である。

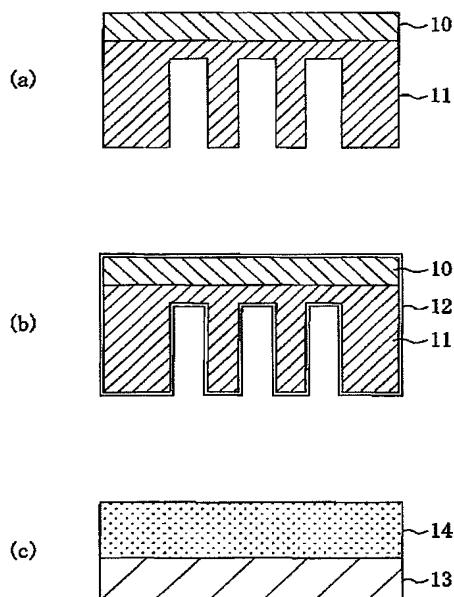
【図10】(a)～(c)は、第2の従来例に係るパターン形成方法の各工程を示す断面図である。

【符号の説明】

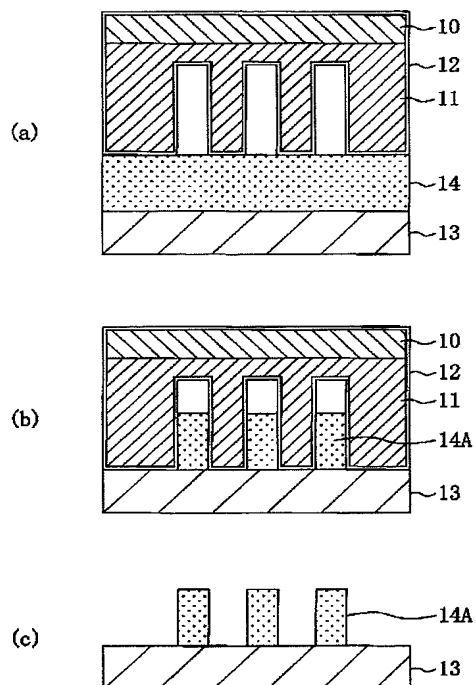
- 10 モールド基板
- 11 反転パターン
- 12 表面処理層
- 13 半導体基板

- * 14 有機膜
- 14 A 有機膜パターン
- 20 モールド基板
- 21 反転パターン
- 22 表面処理層
- 23 半導体基板
- 24 有機膜
- 24 A 有機膜パターン
- 24 a コンタクトホール形成用開口部
- 30 モールド基板
- 31 反転パターン
- 32 表面処理層
- 33 石英基板
- 34 有機膜
- 34 A 有機膜パターン
- * 35 紫外線

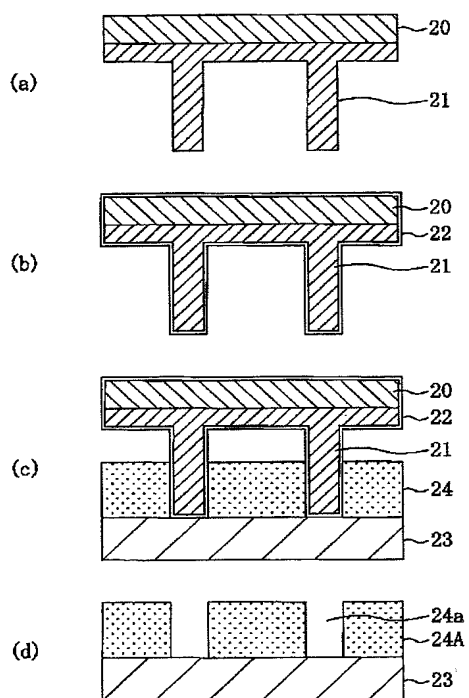
【図1】



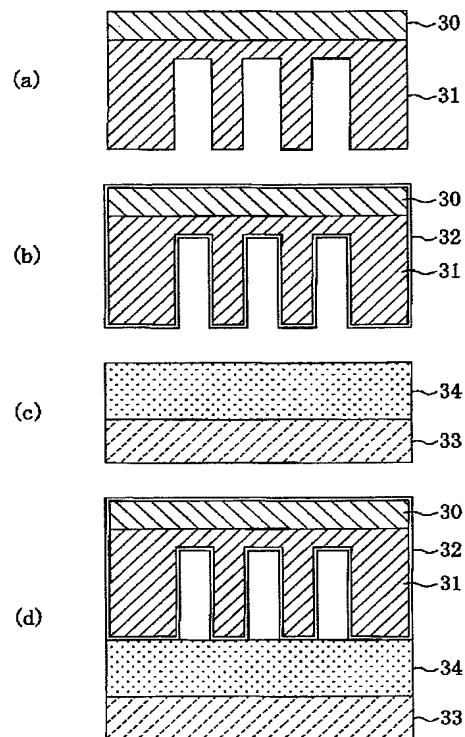
【図2】



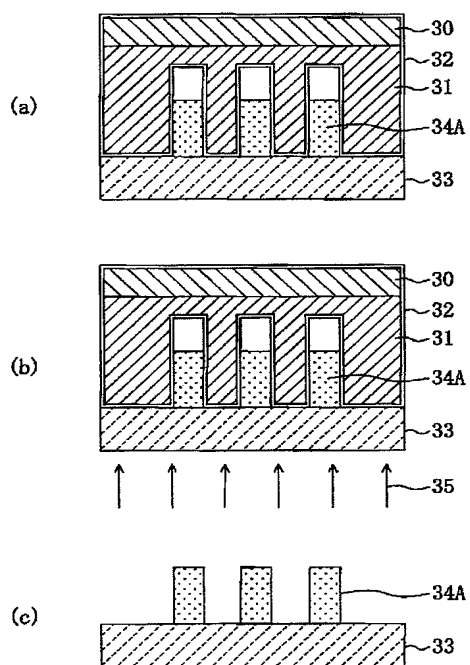
【図3】



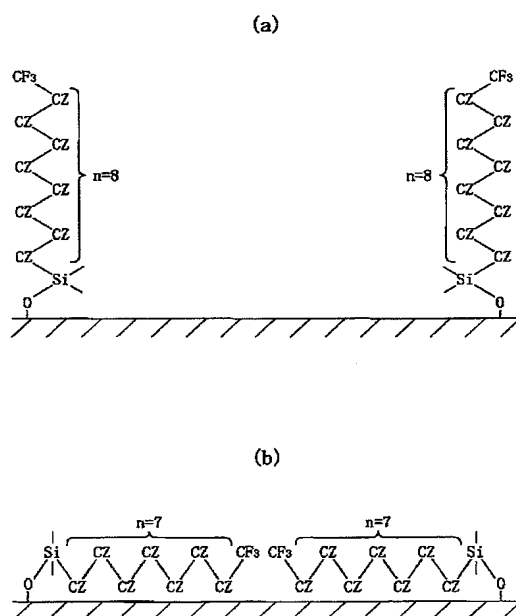
【図4】



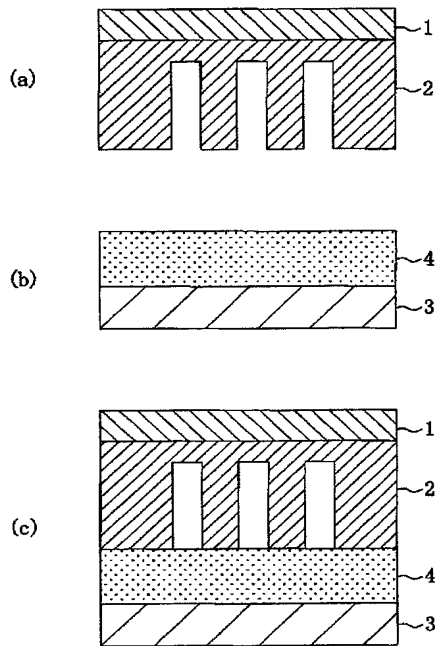
【図5】



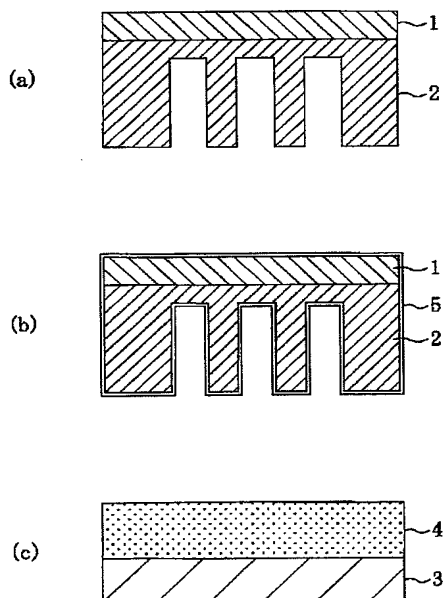
【図6】



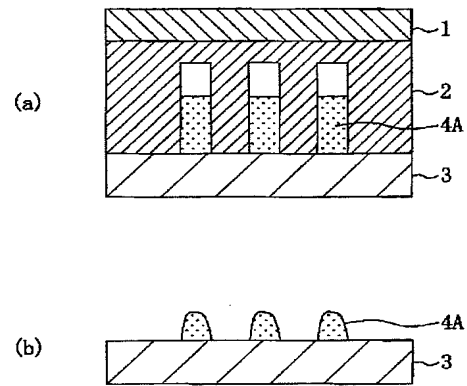
【図7】



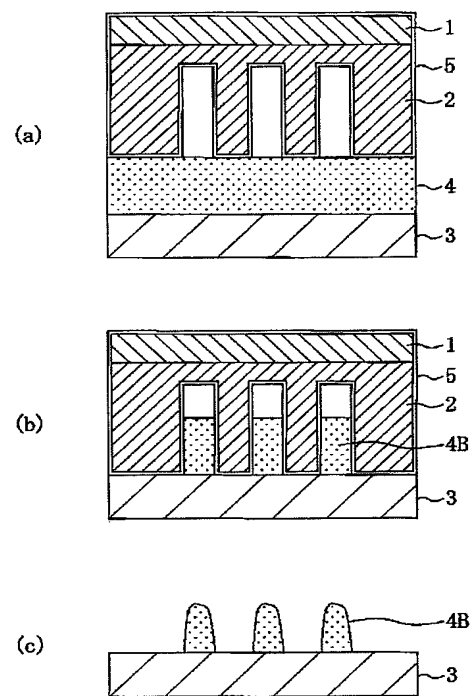
【図9】



【図8】



【図10】



フロントページの続き

(72)発明者 美濃 規央
大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器
産業株式会社内

(72)発明者 小川 一文
大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器
産業株式会社内

(72)発明者 平井 義彦
大阪市城東区鳴野西2丁目1番3-807

F ターム(参考) 5F046 AA17 AA28